



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 43 18 444 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C01 B 3/12
C 10 J 3/02

②1 Aktenzeichen: P 43 18 444.8
②2 Anmeldetag: 3. 6. 93
④3 Offenlegungstag: 15. 12. 94

DE 43 18 444 A 1

⑦1 Anmelder:
BFI Entsorgungstechnologie GmbH, 40883 Ratingen,
DE

⑦2 Erfinder:
Münch, Herbert, Dr., 46244 Bottrop, DE;
Herbermann, Michael, Dr., 45966 Gladbeck, DE;
Ruppert, Joachim, 44795 Bochum, DE; Wildgrube,
Ulrich, 45896 Gelsenkirchen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Hochtemperatur-Konvertierung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hochtemperatur-Konvertierung durch Umsetzung von CO, das Bestandteil eines in einem Vergaser erzeugten Wasserstoff und Kohlenmonoxyd enthaltenden rohen Synthesegasgemisches ist, mit Wasserdampf und/oder Wasser in Abwesenheit von Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 600 bis 1200°C und anschließender Abkühlung des Gasgemisches sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

DE 43 18 444 A 1

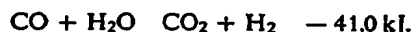
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNESDRUCKEREI 10. 94 408 050/25

12/33

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hochtemperatur-Konvertierung durch Umsetzung von CO, das Bestandteil eines in einem Vergaser erzeugten Wasserstoff und CO enthaltenden rohen Synthesegasgemisches ist, mit Wasserdampf und/oder Wasser in Abwesenheit eines Katalysators in einem Temperaturbereich von 600 bis 1200°C und anschließender Abkühlung des Gasgemisches und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Unter Konvertierungsgleichgewicht versteht man die Gleichgewichtsreaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasserdampf auf der einen Seite und Kohlendioxid und Wasserstoff auf der anderen Seite. Die Reaktion in Richtung Kohlendioxid und Wasserstoff ist schwach exotherm.



Die Gleichgewichtsreaktion wird technisch hauptsächlich zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von im Synthesegas enthaltenem Kohlenmonoxid mit Wasserdampf genutzt.

Durch die Konvertierungsreaktion kann auch ein für die Weiterverarbeitung von Synthesegas beispielsweise zu Methanol erforderliches CO/H₂-Verhältnis eingestellt werden.

Man unterscheidet zwischen der Hochtemperatur-Konvertierung bei ca. 280 bis 350°C, bei der man mit einem Eisen-/Chromoxyd-Katalysator arbeitet, der relativ unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff im Synthesegas ist und der später entwickelten Tieftemperatur-Konvertierung bei ca. 180 bis 260°C.

Bei dieser Temperatur läßt sich das Konvertierungsgleichgewicht zu H₂ und CO₂ bis auf einen Restgehalt von ca. 0,2 bis 0,4 Volumen-% CO verschieben, im Unterschied zu 4 bis 6 Volumen-% bei der Hochtemperatur-Konvertierung.

Die Tieftemperatur-Konvertierung erfolgt in Gegenwart Kupfer enthaltender Katalysatoren. Dies sind im allgemeinen CuO/ZnO/Cr₂O₃-Gemische, die sehr empfindlich gegen Schwefelwasserstoff sind.

Die Tieftemperatur-Konvertierung wurde technisch erst möglich, nachdem es gelungen war, Schwefelwasserstoff bis auf Spuren aus dem Synthesegas zu entfernen. Dies gelingt durch Überleiten des Synthesegases über ZnO-Betten unter Bildung von ZnS.

Häufig wird in modernen Anlagen die Tieftemperatur-Konvertierung hinter eine Hochtemperatur-Konvertierung geschaltet, wobei in letzterer ein Teil des Schwefelwasserstoffs an den Eisen-/Chromoxyd-Katalysator gebunden wird. Anschließend gelangt das Gas nach Durchströmen von ZnO-Türmen zur Tieftemperatur-Konvertierung.

Da die katalytische Konvertierung technisch und wirtschaftlich aufwendig ist, hat sich die Fachwelt darum bemüht, die gewünschte Wasserstoffmenge ohne katalytische Konvertierung zu erzeugen.

Beispielhaft sei die europäische Patentanmeldung Nr. 0 167 101 genannt, gemäß der der Reaktionsraum eines sogenannten Steamreformers zur Umsetzung von Methan mit Wasserdampf eine Membran aus Palladium aufweist, durch welche bei 500 bis 1000°C Wasserstoff kontinuierlich abgezogen wird, so daß aus dem erzeugten Synthesegas gemäß



das Gleichgewicht fortlaufend zum Wasserstoff verschoben wird. Nach dieser Patentanmeldung läßt sich die eingesetzte Methanmenge durch die Wasserstoffabtrennung von 8,9 auf 1,1 Volumen-% vermindern, wobei jedoch die CO-Menge von 7,5 auf 8,3 Volumen-% geringfügig ansteigt.

Das Verfahren ist nur mit einem relativ reinen Einsatzmaterial wie Methan möglich. Wirtschaftlich aufwendig ist der Einsatz einer Edelmetallmembran.

Nach wie vor besteht die Aufgabenstellung, das Konvertierungsgleichgewicht zur Umwandlung von Synthesegas in ein Gasgemisch mit höherem Wasserstoffanteil in einem wirtschaftlichen, technisch durchführbaren Verfahren zu verschieben, ohne daß Katalysatoren erforderlich sind. Hierbei ist vor allem von Bedeutung, eine genügend schnelle Gleichgewichtseinstellung herbeizuführen, ohne daß durch Anwendung hoher Temperaturen eine Verschiebung zu einem Gasgemisch stattfindet, das einen zu hohen Anteil an CO und Wasserdampf enthält.

Der Anmelderin ist es nunmehr gelungen, den Stand der Technik in bisher unerreichter Weise, durch ein Verfahren zur Hochtemperatur-Konvertierung zu verbessern durch Umsetzung von CO, das Bestandteil eines in einem Vergaser erzeugten Wasserstoff und CO enthaltenden Synthesegasgemisches ist, mit Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Konvertierung in Abwesenheit eines Katalysators im Temperaturbereich von 600 bis 1200°C, bevorzugt von 600 bis 1000°C und besonders bevorzugt von 700 bis 900°C durchgeführt wird und anschließend eine Abkühlung des Gasgemisches erfolgt. Diese Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem Konvertierungsreaktor besteht, der wenigstens einen Eingang für rohes Synthesegas aus dem Vergaser, wenigstens eine Zuführung für Wasser und/oder Dampf in der Konvertierungszone, wenigstens eine zweite Zuführung für Wasser und/oder Dampf in der Abkühlungszone und wenigstens einen Ausgang für konvertiertes Gasgemisch in der Abkühlungszone aufweist.

Erfindungsgemäß kann Synthesegas aus jedem beliebigen Vergaser eingesetzt werden.

Beispielhaft seien genannt: Die technisch in zahlreichen Anlagen eingesetzten Shell-Vergaser und Texaco-Vergaser zur Vergasung schwerer Öle, der Wirbelschicht-Vergaser, in dem üblicherweise fein verteilte Feststoffe wie z. B. Braunkohle vergast werden, der Lurgi-Festbrennstoffvergasung, der Koppers-Totzek-Vergaser zur Umsetzung fein verteilter Kohle, der Flugstromvergasers, bei dem fein verteilte Feststoffe, wie z. B. Braunkohle mittels eines Trägergases in den Vergasungsreaktor eingeführt werden oder Vergaser die nach der

Steamreforming-Technologie arbeiten.

Auch Abfallmaterialien können in Vergasungsreaktoren zu Synthesegas umgewandelt werden.

So lassen sich beispielsweise getrocknete Klärschlämme im Flugstromvergaser umsetzen. Auch im Wirbelschichtvergaser können fein verteilte feste Abfälle wie z. B. Reifengummi vergast werden. Bei Einsatz flüssiger Abfälle ist ein inertes Wirbelbett z. B. aus Sand erforderlich.

Die Vergasung zahlreicher Abfälle wie Klärschlamm, halogenierte Lösungsmittel und andere wurde von Texaco Inc. im Pilotmaßstab untersucht (siehe zum Beispiel Präsentation am 15.01.1991 vor der New York Water Pollution Control Association). Auch der in der Deutschen Patentanmeldung P 41 23 740 beschriebene Zyklonvergaser kann erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Sehr gut geeignet ist ferner der Einsatz des sogenannten Thermo-Select-Vergasers. Nach diesem Verfahren (siehe z. B. Deutsche Patentschrift P 41 30 416) werden aus Abfällen und Abfallgemischen zunächst die flüssigen Anteile in einer Schwelzone entfernt und anschließend das Feststoffkonglomerat in einem Schlackenbad vergast.

Nach dem Stand der Technik wird das rohe Synthesegas üblicherweise zunächst abgekühlt. Anschließend wird es einer Gasreinigung zugeführt. Erst nach erfolgter Reinigung gelangt das Gasgemisch in die katalytische Konvertierung.

Im Gegensatz zu diesem Stand der Technik wird erfindungsgemäß das rohe Synthesegas direkt dem Konvertierungsreaktor, in dem die Konvertierung in Abwesenheit eines Katalysators erfolgt, zugeführt. Alternativ kann jedoch zwischen Vergaser und Konvertierungsreaktor ein indirekter Wärmetauscher, bevorzugt zur Dampferzeugung, geschaltet sein.

Der Konvertierungsreaktor ist so ausgelegt, daß angepaßt an die Auslegung des Vergasers die erfindungsgemäßen Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Sekunden eingestellt werden können.

Der Konvertierungsreaktor besitzt eine Zone bzw. einen Bereich, in den das rohe Synthesegas eingeführt und konvertiert wird und besitzt wenigstens einen Synthesegaseingang in dieser Zone, er kann jedoch auch mehrer Eingänge aufweisen, die an unterschiedlichen Stellen der Konvertierungszone angeordnet sind. Ferner besitzt der Konvertierungsbereich wenigstens eine Wasser- bzw. Dampfzuführung, die so ausgebildet ist, daß das Wasser fein verteilt eingedüst werden kann. Die Wasser- bzw. Dampfzuführungen befinden sich bevorzugt im Bereich der Synthesegaszuführung, können jedoch auch über den Konvertierungsbereich verteilt sein.

Die Gesamtmenge des in den Vergaser und in den Konvertierungsreaktor eingesetzten Wassers liegt um 1 bis 350 kg bevorzugt 10 bis 300 kg und besonders bevorzugt um 20–200 kg pro kg in den Vergaser eingesetzter Trockensubstanz über der stöchiometrischen Wassermenge, die zur Vergasung des in der Trockensubstanz vorhandenen Kohlenstoffs benötigt wird.

Gasgemisch und Dampf bzw. eingedüstes Wasser strömen im Gleichstrom. Dies kann von oben nach unten oder auch von unten nach oben erfolgen, bevorzugt jedoch von oben nach unten.

Der Konvertierungsreaktor besitzt eine zweite Zone, in der das Gasgemisch abgekühlt werden kann. Die Abkühlung erfolgt durch Zuführung von Wasser oder auch Niedertemperaturdampf in diese Zone durch eine oder mehrere Zuführungen, wobei das Wasser bevorzugt eingedüst wird.

Das Gasgemisch wird erfindungsgemäß auf 0 bis 250°C, bevorzugt 25 bis 200°C und bevorzugt auf 25 bis 150°C abgekühlt.

Der Konvertierungsreaktor ist bevorzugt sehr einfach konstruiert und kann beispielsweise als einfaches Rohr ausgebildet sein. Er kann jedoch auch andere dem Fachmann bekannte Ausführungen besitzen. Auf die bekannten homogenen Gasphasereaktoren braucht daher nicht näher eingegangen zu werden.

Der Konvertierungsreaktor kann indirekte Wärmetauscher im Konvertierungsbereich als auch im Abkühlbereich aufweisen.

Der Konvertierungsreaktor kann direkt hinter dem Vergaser angeordnet sein. Zwischen Vergaser und Konvertierungsreaktor kann jedoch auch ein indirekter Wärmetauscher angeordnet sein.

Erfindungsgemäß kann die Abkühlungszone auch durch Einbau indirekter Wärmetauscher zur Dampferzeugung genutzt werden. Im Konvertierungsreaktor erfolgt die Einstellung des Konvertierungsgleichgewichts bei einer Temperatur von 600 bis 1200°C, bevorzugt von 600 bis 1000°C und besonders bevorzugt von 700 bis 900°C. Die Einstellung der Temperatur und des Gleichgewichts erfolgen durch Zusatz von Wasser und/oder Dampf im Bereich der Konvertierungszone, in dem auch das rohe Synthesegas zugeführt wird.

Die Temperatur kann ferner durch indirekten Wärmetausch vor dem Konvertierungsreaktor, wie oben beschrieben, oder im Reaktor durch entsprechende Einbauten erfolgen sowie durch die Kombination von indirektem Wärmetausch und Quenchen. Bei geringem Wassergehalt im Vergaser wird bevorzugt im Konvertierungsreaktor im Hochtemperaturbereich gequencht. Das Quenchen im Hochtemperaturbereich ist erfindungsgemäß als bevorzugte Abkühlungsmaßnahme anzusehen, jedoch auch kombiniert mit indirekter Kühlung. Die ausschließliche indirekte Kühlung ist grundsätzlich ebenfalls möglich.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß der Temperaturbereich von 700 bis 900°C besonders geeignet ist, da hier das Konvertierungsgleichgewicht relativ stark zu Wasserstoff und Kohlendioxid verschoben ist und sich ausreichend schnell, auch ohne Gegenwart von Katalysatoren einstellt.

Bei hohen Temperaturen stellt sich zwar das Gleichgewicht schneller ein, es ist jedoch stärker zu Kohlenmonoxid und Wasserdampf verschoben, während sich bei tiefer Temperatur das Konvertierungsgleichgewicht nur relativ langsam einstellt. Die Verweilzeiten zur Einstellung des Konvertierungsgleichgewichts liegen erfindungsgemäß bei 0,1 bis 5 Sekunden, wobei bei hohen Temperaturen die Verweilzeit kurz und bei niederen Temperaturen lang gewählt wird.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben ergeben, daß durch Wasser- bzw. Dampfzusatz in bestimmter Menge in den Vergasungsreaktor oder in den Konvertierungsreaktor oder in beide bei den erfindungsgemäßen Temperaturen eine schnelle Gleichgewichtseinstellung erfolgt, so daß ohne Katalysator problemlos H₂/CO-Ver-

hältnisse ≥ 2 eingestellt werden können.

Anschließend gelangt das Gasgemisch in den Reaktorbereich, in dem es durch Zuführung von Wasser abgekühlt wird. Die Abkühlung erfolgt auf eine Temperatur von 0 bis 250°C, bevorzugt von 25 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C.

Obgleich die Abkühlung bevorzugt mit Wasser erfolgt, kann auch Niederdruckdampf teilweise mit dem Wasser eingesetzt werden. Auch eine zusätzliche indirekte Kühlung ist erfindungsgemäß möglich.

Wird in der Konvertierungszone ein bestimmtes Verhältnis von H_2 zu CO eingestellt, das sich nicht mehr in Richtung eines höheren Wasserstoffanteils verschieben soll, wie z. B. für die Methanolsynthese, so wird die Abkühlung in der Abkühlungszone bevorzugt so schnell herbeigeführt, daß das Konvertierungsgleichgewicht einfriert, d. h. das Gasgemisch wird abgeschreckt.

Mit Hilfe der folgenden Versuche wird die Erfindung näher erläutert. Bei den Versuchen wurde in den Vergaser ein Kohlenstoff enthaltendes Material eingesetzt, dessen Zusammensetzung in Tabelle 1 dargestellt ist.

Tabelle 1

C	57,8
H	7,2
N	7,5
O	19,5
Asche	8,0

Das Material wurde vor Einsatz in den Vergaser mit Wasser gemischt, so daß die prozentuale Wassermenge bezogen auf das Gesamtgewicht von Trockensubstanz + Wasser bei 3, 30 und 50 Gew.-% lag, entsprechend einer Gesamtmenge von Wasser pro 100 kg Trockensubstanz von 3,1 kg, 43 kg und 100 kg. Pro 100 kg Kohlenstoff enthaltendem Material wurden 95,7 kg Sauerstoff (+ 0,94 kg Stickstoff) eingesetzt.

Das rohe Gasgemisch gelangte mit 1350°C in den Konvertierungsreaktor. Bei einem Druck von 1,5 bar wurde die Temperatur des Gasgemischs auf 900°C, 800°C und 700°C durch indirekte Kühlung gesenkt.

Hierbei wurden die in den Tabellen 2 bis 4 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten, die sich auf 100 kg Einsatz an Kohlenstoff enthaltendem Material beziehen.

Tabelle 2

Abkühlung auf 900 °C			
	3 Gew.-% H_2O^*	30 Gew.-% H_2O	50 Gew.-% H_2O
Gasmenge in m^3	577	721	927
Gasmenge in Nm^3	199	248	319
H_2 Vol.-%	28,2	28,3	26,1
CO Vol.-%	39,2	25,7	15,9
CO ₂ Vol.-%	15,0	17,7	17,8
H ₂ O Vol.-%	14,0	25,4	37,9
N ₂ Vol.-%	3,6	2,9	2,3
Wärme MJ	- 167	- 220	- 291

* Die Gewichtsprozente H_2O beziehen sich auf 100 kg Einsatz an C-haltigem Material + Wassermenge

Tabelle 3

Abkühlung auf 800 °C				5
	3 Gew.-% H ₂ O*	30 Gew.-% H ₂ O	50 Gew.-% H ₂ O	10
Gasmenge in m ³	528	660	848	15
Gasmenge in Nm ³	199	248	319	20
H ₂ Vol.-%	29,8	30,2	27,8	25
CO Vol.-%	37,6	23,8	14,2	30
CO ₂ Vol.-%	16,6	19,6	19,6	
H ₂ O Vol.-%	12,4	23,5	36,2	
N ₂ Vol.-%	3,6	2,9	2,3	
Wärme MJ	- 205	- 271	- 357	

* Die Gewichtsprocente H₂O beziehen sich auf 100 kg Einsatz an C-haltigem Material und Wassermenge

Tabelle 4

Abkühlung auf 700 °C			
	3 Gew.-% H ₂ O*	30 Gew.-% H ₂ O	50 Gew.-% H ₂ O
Gasmenge in m ³	478	598	769
Gasmenge in Nm ³	199	248	319
H ₂ Vol.-%	31,7	32,6	29,9
CO Vol.-%	35,5	21,4	12,1
CO ₂ Vol.-%	18,6	22,0	21,7
H ₂ O Vol.-%	10,5	21,2	34,1
N ₂ Vol.-%	3,6	2,9	2,3
Wärme MJ	- 246	- 323	- 424

* Die Gewichtsprozente H₂O beziehen sich auf 100 kg Einsatz an C-haltigem Material + Wassermenge

Die Tabellen zeigen, daß mit zunehmendem Wasseranteil im Einsatzprodukt, entsprechend der zunehmenden exothermen Umsetzung bei Senkung der Temperatur von 900°C auf 700°C die Wasserstoffmenge zunimmt und die CO-Menge und H₂O-Menge abnehmen (Wärmetönung bei 900°C und 50 Gew.-% H₂O: - 291 MJ; Wärmetönung bei 700°C und 50 Gew.-% H₂O: - 424 MJ).

In den Tabellen 5 bis 7 sind Ergebnisse wiedergegeben, die durch zumindest teilweises Quenchen mit Wasser bzw. mit Wasserdampf erhalten wurden.

Zusätzlich zu den im Einsatzprodukt in dem Vergaser vorhandenen Wasser wurden durch Quenchen weitere 54,05 kg H₂O bzw. im Falle von 3 Gew.-% H₂O im Vergasereinsatzprodukt 144 kg H₂O zugegeben.

Tabelle 5

Abkühlung auf 900 °C				
zugesezte H ₂ O-Menge in die Vergasung	3 Gew.-%	3 Gew.-%	30 Gew.-%	50 Gew.-%
zugesezte H ₂ O-Menge/kg	54,05	144	54,05	54,05
Gasmenge in m ³	772	1097	916	1122
Gasmenge in Nm ³	266	378	316	387
H ₂ Vol.-%	27,9	23,9	26,2	23,6
CO Vol.-%	22,5	11,5	16,3	11,1
CO ₂ Vol.-%	18,0	17,0	17,9	16,8
H ₂ O Vol.-%	28,9	45,7	37,4	46,6
N ₂ Vol.-%	2,7	1,9	2,3	1,9
Wärme MJ (1)	38		- 6	- 71
Wärme MJ (2)	- 112			
Wärme MJ (3)		- 27		

Tabelle 6

Abkühlung auf 800 °C				
zugesezte H ₂ O-Menge in die Vergasung	3 Gew.-%	3 Gew.-%	30 Gew.-%	50 Gew.-%
zugesezte H ₂ O- Menge/kg	54,05	144	54,05	54,05
Gasmenge in m ³	706	1004	838	1026
Gasmenge in Nm ³	266	378	316	387
H ₂ Vol.-%	29,8	25,4	28,0	25,1
CO Vol.-%	20,6	10,0	14,5	9,6
CO ₂ Vol.-%	19,9	18,5	19,6	18,3
H ₂ O Vol.-%	27,0	44,1	35,6	45,1
N ₂ Vol.-%	2,7	1,9	2,3	1,9
Wärme MJ (1)	- 16		- 72	- 151
Wärme MJ (2)	- 166			
Wärme MJ (3)		105		

Tabelle 7

Abkühlung auf 700 °C				
zugesezte H ₂ O-Menge in die Vergasung	3 Gew.-%	3 Gew.-%	30 Gew.-%	50 Gew.-%
zugesezte H ₂ O-Menge/kg	54,05	144	54,05	54,05
Gasmenge in m ³	641	910	760	931
Gasmenge in Nm ³	266	378	316	387
H ₂ Vol.-%	32,1	27,2	30,1	26,8
CO Vol.-%	18,3	8,2	12,4	7,8
CO ₂ Vol.-%	22,2	20,3	21,8	20,0
H ₂ O Vol.-%	24,7	42,4	33,5	43,4
N ₂ Vol.-%	2,7	1,9	2,3	1,9
Wärme MJ (1)	- 72		- 138	- 230
Wärme MJ (2)	- 222			
Wärme MJ (3)		- 183		

(1) Zugabe von flüssigem H₂O von 25 °C

(2) Zugabe von gasförmigem H₂O von 200 °C

(3) Zugabe von gasförmigem H₂O von 300 °C

Die Tabellen 5 bis 7 zeigen, daß durch weitere Zugabe von Wasser in Mengen von 54,04 kg bzw. 144 kg pro kg Kohlenstoff enthaltendem Einsatzmaterial in den Vergaser bei Senkung der Temperatur von 900°C auf 700°C durch Quenchen das Verhältnis von erzeugtem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Konvertierungsgas weiter deutlich gesteigert werden kann.

Das Konvertierungsgasgemisch wurde nach Einstellung des Gleichgewichts bei einer Verweilzeit von 0,1 bis 5 Sekunden durch Eindüsen von Wasser abgekühlt.

Tabelle 8 gibt wieder, welches Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid sich nach Entfernen von CO₂ und H₂O bei 25°C eingestellt hat. Tabelle 8 entspricht den Tabellen 2 bis 4.

Tabelle 8

5	zugesezte H ₂ O-Menge in die Vergasung	3 Gew.-%	30 Gew.-%	50 Gew.-%
10	Gasmenge in Nm ³	143	144	145
	Konvertierung bei 900 °C			
15	H ₂ Vol.-%	39,2*	48,9*	57,6
	CO Vol.-%	54,5	44,4	35,1
20	N ₂ Vol.-%	5,0	5,0	5,1
	H ₂ /CO	0,72	1,10	1,64
25	Konvertierung bei 800 °C			
30	H ₂ Vol.-%	41,4	52,1	61,4
	CO Vol.-%	52,5	41,1	31,4
35	N ₂ Vol.-%	5,1	5,0	5,1
	H ₂ /CO	0,79	1,27	1,96
40	Konvertierung bei 700 °C			
45	H ₂ Vol.-%	44,0	56,2	65,9
	CO Vol.-%	49,3	36,9	26,7
50	N ₂ Vol.-%	5,0	5,0	5,1
	H ₂ /CO	0,89	1,52	2,47

* Differenz zu 100 % jeweils Restmengen an CO₂ und H₂O

In Tabelle 9 ist die Gleichgewichtseinstellung bei den zusätzlichen, durch Quenchen zugegebenen H₂O-Mengen dargestellt.

Tabelle 9 entspricht den Tabellen 5 bis 7.

Tabelle 9

zugesetzte Quench- wassermenge/kg	54,05	144	54,05	54,05
zugesetzte H ₂ O-Menge in die Vergasung	3 Gew.-%	3 Gew.-%	30 Gew.-%	50 Gew.-%
Gasmenge in Nm ³	266	378	316	387
Konvertierung bei 900 °C				
H ₂ Vol.-%	51,6*	62,5*	57,3*	62,9*
CO Vol.-%	41,7	30,1	35,7	29,6
N ₂ Vol.-%	5,0	5,0	5,0	5,1
H ₂ /CO	1,24	2,07	1,61	2,13
Konvertierung bei 800 °C				
H ₂ Vol.-%	55,0	66,1	61,0	66,8
CO Vol.-%	38,0	26,0	31,6	25,5
N ₂ Vol.-%	5,0	4,9	5,0	5,1
H ₂ /CO	1,45	2,54	1,93	2,62
Konvertierung bei 700 °C				
H ₂ Vol.-%	59,1	70,8	65,6	71,1
CO Vol.-%	33,7	21,4	27,0	20,7
N ₂ Vol.-%	5,0	4,9	5,0	5,0
H ₂ /CO	1,75	3,31	2,43	3,43

*Differenz zu 100 % jeweils Restmengen an CO₂ und H₂O

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Zusatz von 144 kg H₂O als Quenchwasser + ca. 3 kg H₂O im Einsatzprodukt bei 700°C ein Verhältnis von H₂/CO von 2,84 und bei Zusatz von 54,05 kg H₂O als Quenchwasser zu 100 kg H₂O im Einsatzprodukt sogar ein Verhältnis von H₂/CO von 2,93 bei 700°C erhalten werden kann.

Das im wesentlichen H₂ und CO enthaltende Gasgemisch kann nunmehr verschiedenen Weiterverarbeitungen zugeführt werden, wie z. B. der Methanolsynthese oder der Oxosynthese. Der Weiterverarbeitung entsprechend kann eine Gasreinigung erfolgen. Vor der Konvertierung ist die Gasreinigung nicht erforderlich.

Obgleich erfindungsgemäß das H_2/CO -Verhältnis auch ohne Katalysator überraschend genau eingestellt werden kann, kann insbesondere bei vergleichsweise kleinen Methanolanlagen, die speziell einem Abfallvergaser zugeordnet sind, auf ein exaktes H_2/CO -Verhältnis von 2 : 1 verzichtet werden. Überschüssiges CO kann bei nicht stöchiometrischem Verhältnis zur Dampf- oder Stromerzeugung genutzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet weitere wichtige Vorteile, so ist dadurch, daß das durch Vergasung erzeugte Gasgemisch nicht vor der Konvertierung abgekühlt, gereinigt und wieder aufgeheizt werden muß, eine erhebliche Energieeinsparung möglich. Der Konvertierungsreaktor kann sehr einfach konstruiert sein, z. B. nur als Rohr mit Wasserdüsen ausgebildet sein. Der vergleichsweise hohe Wasseranteil führt zu einer besseren Feinstaubabscheidung sowie zur besseren Entfernung von HCl, HF, H_2S , NH_3 oder Metaldämpfen, da sich mit Hilfe der Staubkörnchen als Kristallisationskeime leicht H_2O -Tröpfchen bilden, die eine Waschwirkung entfalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Hilfe der Figur zusätzlich erläutert.

Die Figur stellt beispielhaft und vereinfacht die Kombination von Vergaser und Konvertierungsreaktor dar.

1 stellt den Vergaser dar, in den über 2 und 3 Wasser/Dampf bzw. zu vergasendes Kohlenstoff enthaltendes Material zugeführt werden. Über 4 gelangt das Syntheserohgas in den Konvertierungsreaktor 6, der aus einer Konvertierungszone 7 und einer Kühlzone 11 besteht. In Zuführung 4 kann ein indirekter Wärmetauscher 5 angeordnet sein. In 7 kann über 9 Quenchwasser bzw. Dampf eingeleitet werden. In 7 können indirekte Wärmetauscher 8 und 10 angeordnet sein. 11 ist die Abkühlzone des Konvertierungsreaktors, in die über 13 Wasser bzw. Niederdruckdampf zugeführt werden kann, wobei das Wasser vorzugsweise eingedüst wird. Auch 11 kann mit indirekter Kühlung 12 ausgestattet sein. Über 14 wird das abgekühlte Synthesegasgemisch aus dem Konvertierungsreaktor entnommen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hochtemperatur-Konvertierung durch Umsetzung von CO, das Bestandteil eines in einem Vergaser erzeugten, Wasserstoff und CO enthaltenden Synthesegasgemisches ist, mit Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Konvertierung in Abwesenheit eines Katalysators im Temperaturbereich von 600 bis 1200°C, bevorzugt von 600 bis 1000°C und besonders bevorzugt von 700 bis 900°C erfolgt und anschließend eine Abkühlung des Gasgemisches erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Vergaser Abfall vergast wird.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Konvertierung rohes Synthesegas eingesetzt wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konvertierungstemperatur durch Quenchen eingestellt wird.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konvertierungstemperatur durch Quenchen und indirekten Wärmetausch eingestellt wird.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in die Konvertierung Wasser und/oder Wasserdampf eingesetzt wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe des in den Vergaser eingesetzten Wassers und des in die Konvertierung eingesetzten Wassers 1 bis 350 kg, bevorzugt 10 bis 300 kg, besonders bevorzugt 20 bis 200 kg pro kg in den Vergaser eingesetzte Trockensubstanz über der stöchiometrischen Wassermenge liegt, die zur Vergasung des in der Trockensubstanz vorhandenen Kohlenstoffs benötigt wird.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit zur Einstellung des Konvertierungsgleichgewichts bei 0,1 bis 5 sec. liegt.
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung durch Quenchen mit Wasser erfolgt.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung durch Quenchwasser auf eine Temperatur von 0 bis 250°C, bevorzugt von 25 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C erfolgt.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlzone durch eingebaute indirekte Wärmetauscher zur Dampferzeugung genutzt wird.
12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Synthesegas aus einem Schlackenbadvergaser eingesetzt wird.
13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Synthesegas aus einem Zyclonvergaser eingesetzt wird.
14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas aus dem Thermo-Select-Vergaser eingesetzt wird.
15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Hochtemperaturkonvertierung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem Konvertierungsreaktor besteht, der einen Eingang für rohes Synthesegas aus dem Vergaser, wenigstens eine Zuführung für Wasser und/oder Dampf im Bereich der Konvertierungszone, wenigstens eine zweite Zuführung für Wasser und/oder Dampf in den Bereich des Konvertierungsreaktors zur Synthesegasabkühlung und wenigstens einen Ausgang für das Konvertierungsgasgemisch im Bereich der Abkühlungszone aufweist.
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor rohrartig ausgebildet ist.
17. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Konvertierungsreaktor ein indirekter Wärmetauscher vorgeschaltet ist.
18. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Konver-

tierungsreaktor unmittelbar hinter den Vergaser geschaltet ist.

19. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Konvertierungszone und/oder die Abkühlungszone indirekte Wärmetauscher zur Dampferzeugung aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

